



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09031757 A**(43) Date of publication of application: **04.02.97**

(51) Int. Cl. **D01F 9/127**
B01J 3/00
B01J 23/755
C01B 31/02

(21) Application number: **07210161**(22) Date of filing: **10.07.95**(71) Applicant: **RES DEV CORP OF
JAPANKIKUCHI RIE OKI
YOSHIMASA**(72) Inventor: **KIKUCHI RIE
OKI YOSHIMASA
TSUDASAKA MASAKO**(54) **MANUFACTURING OF GRAPHITE FIBER**

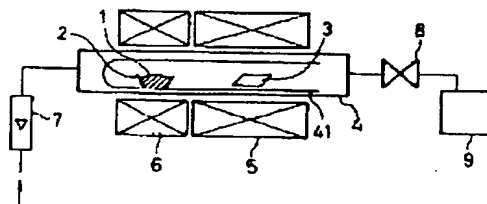
chemical gas-phase growing method.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a cylindrical graphite fiber called a nanotube by growing a graphite fiber in the presence of a catalyst consisting of nickel fine particles by a chemical gas-phase growing method.

SOLUTION: A container 2, where a raw material 1 consisting of an aromatic ketone compound such as 2-methyl-1,2'-dinaphthyl ketone is placed, and a substrate 3 of quartz, etc., having a nickel evaporated film on the surface or at a specific part and poor in wettability against metallic nickel, are placed in an exchangeable liner tube 41 placed in a quartz-made reaction tube 4. The reaction tube 4 is evacuated by an exhaustor 9 connected through an exhaust-side valve 8 or filled with a highly pure argon gas, etc., introduced through a flow-controlling device 7. Then, in a non-oxidative atmosphere, the substrate 3 is heated to condense nickel as fine particles. Subsequently, the aromatic ketone compound is heated at 650-800°C in the presence of the obtained nickel fine particles as a catalyst to produce extremely thin graphite fibers by a



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31757

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/127			D 0 1 F 9/127	
B 0 1 J 3/00			B 0 1 J 3/00	J
23/755			C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 1 B 31/02	1 0 1		B 0 1 J 23/74	3 2 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-210161

(22)出願日 平成7年(1995)7月10日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 593057573

菊地 理恵

神奈川県大和市つきみ野2-1-6-303

(71)出願人 592194406

大木 芳正

神奈川県相模原市大野台3-30-2

(72)発明者 菊地 理恵

神奈川県大和市つきみ野2-1-6-303

(74)代理人 弁理士 田中 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラファイトファイバーの作成方法

(57)【要約】

【目的】本発明は低温度で比較的簡単な装置によってナノチューブと呼ばれる円筒状グラファイトファイバーの作成方法を提供する。

【構成】ニッケル微粒子を触媒とし、有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、そのファイバーを成長させる温度を650℃から800℃とすることを特徴とするグラファイトファイバーの作成方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル微粒子を触媒とし、有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、そのファイバーを成長させる温度を650℃から800℃とすることを特徴とするグラファイトファイバーの作成方法。

【請求項2】 ニッケル微粒子は、ニッケルが濡れにくい材料から成る基体表面にニッケル薄膜を形成し、これを真空又は非酸化性雰囲気中で加熱することにより凝縮・微粒子化したものであることを特徴とする請求項1記載のグラファイトファイバーの作成方法。

【請求項3】 ニッケル微粒子は、基体表面の特定の部分にのみニッケル薄膜を設け、該部分のニッケル薄膜を加熱処理により凝縮・微粒子化したものであることを特徴とする請求項1記載のグラファイトファイバーの作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、極めて細いグラファイトファイバーの作成方法に関し、特にナノチューブと呼ばれる円筒状グラファイトファイバーの作成に関する。

【0002】

【従来の技術】所謂ナノチューブと称される直径が10⁻⁹mm程度の極めて細い円筒状グラファイトファイバーは、同心円柱状にグラファイト結晶の網面がスパイラル状に巻いた構造をしているため、その構造上の僅かな違いにより、金属的な導電性から半導体的な導電性までの幅広い特性を示すことが予想され、新規な応用が期待されている物質である。従来からグラファイトファイバーの作成方法としては、有機物質を紡糸してファイバー状にし、これを高温で熱処理する方法と、鉄を触媒に用いて気相成長法によってファイバーを成長させる方法とが知られている。更に、最近、炭素を電極としてアーク放電によりファイバーを成長させる方法が報告されている。これら作成方法において、有機物を紡糸し、これを高温処理する方法は、炭素質材料の構造を制御することが困難であり、結晶性の良好な物は得られなかった。鉄を触媒とする方法については、グラファイト面が同心円柱状に巻いた構造を持つファイバーが得られることが報告されている。

【0003】従って、上記の従来のグラファイトファイバーの作成法の内、同心円柱状にグラファイト結晶の網面がスパイラル状に巻いた、いわゆるグラファイトナノチューブを作ることのできるの、鉄を触媒に使う方法とアーク放電を用いる方法である。鉄を使う方法は、成分として鉄を含んだ原料気体、例えばフェロセンを用い、気相反応で鉄の微粒子を生成し、それをそのまま反応容器中で触媒として用いてグラファイトファイバーを生成させるという方法である。この方法では、グラファイトファイバーを生成させるために1000℃以上の高

い温度が必要である。また、グラファイトファイバーの生成は反応管の中の空間および壁面のあらゆる部分で起こり、必要とする領域に限定してファイバーを作成することができない。また、アーク放電による方法では、放電電極のうち、陰極側にだけグラファイトファイバーが塊となって生成する。そのためアーク放電用の特殊な装置が必要となるだけでなく、この場合にも必要な場所にファイバーを生成させることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は所望の位置にグラファイトファイバーを成長させてナノチューブを得るべく種々検討した結果、ニッケル微粒子を触媒として使用し、化学気相成長法(CVD法)によって低温で目的物を得ることを見出し本発明を完成したもので、本発明の目的は低温で比較的簡単な装置によってナノチューブと呼ばれる円筒状グラファイトファイバーの作成方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本願発明の要旨は、ニッケル微粒子を触媒とし、有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、ニッケル微粒子上にグラファイトファイバーを650℃から800℃の温度範囲で成長させることを特徴とするグラファイトファイバーの作成方法である。そして、本発明では触媒のニッケル微粒子としては、基体表面に形成したニッケル薄膜を真空中又は非酸化雰囲気中で加熱処理を施して凝縮・粒状化して基板上に形成したニッケル微粒子を使用することが好ましく、凝縮・粒状化するため基体としてニッケルが濡れにくい材料を選択することが好ましい。即ち、本発明ではグラファイトファイバー作成のための触媒として金属ニッケル微粒子を用いること、及びその金属ニッケル微粒子は基体表面上に粒子状として分散させて使用する。

【0006】本発明について詳細に説明する。先ず、本発明のグラファイトファイバーの形成方法について模式的に図1に示す。図1において、基体a表面の上にニッケル蒸着膜bを設け(i)、これを約700℃前後の温度に加熱すると、ニッケルは基体と濡れにくいためニッケル蒸着膜bは、ニッケル微粒子cとして基体上に点在する(ii)。このようなニッケル微粒子cが表面に分散した基体を触媒としてCVD法によってグラファイト結晶を成長させると、グラファイト結晶はニッケル微粒子cの存在した位置に蒸着、成長してグラファイトファイバーが形成される(iii)。従って、本発明においては、基体表面上の金属ニッケル微粒子の位置を選択的に定めることによって、グラファイトファイバーを所望の位置に形成させることができる。本発明においては金属ニッケル微粒子を分散させる必要がある。金属ニッケル微粒子を分散させるために、基体として金属ニッケルと濡れ性の悪い物質を使用し、該基体上にニッケル膜を形

成し、これを熱処理すると、ニッケル自体の凝集力がニッケルと基体との付着力より大きいためニッケルは微粒子化すると共に基体表面上に分散する。本発明ではこのような金属ニッケル微粒子を使用することが好ましい。このような特性を有する基体として、例えば石英ガラスなどの酸化物や弗化カルシウム等の弗化物がある。

【0007】本発明では上述のような基体を使用し、この基体表面にニッケル蒸着膜を設け、これに熱処理を施して、基体上に金属ニッケル微粒子を分散させる。基体表面上の蒸着膜の膜厚が厚過ぎると、加熱処理によってもニッケルは微粒子化せず、連続した膜の状態を保持する。従って、ニッケル蒸着膜の膜厚としては1ないし20nm、望ましくは約5nm程度である。この程度の厚さに蒸着したニッケル薄膜を650℃から800℃の間*



【0010】基体上にグラファイトファイバーを形成させる温度範囲としては、上述のオルト位に置換基を有する芳香族ケトン化合物を用いた場合、650℃から800℃である。この温度は、基体表面上のニッケル蒸着膜を粒状化する温度とほぼ一致しているので装置的にも作業自体も簡単化することができる。CVD法の原料を上記の温度範囲で熱分解反応させることによって基体表面のニッケルの存在位置にグラファイトファイバーが生成する。基体上の必要な部分以外にあるニッケル薄膜をあらかじめ酸等によって除去し、これを加熱処理することにより、基体表面の必要な部分にのみ触媒の金属ニッケル微粒子が存在することと成り、その位置においてのみグラファイトファイバーが生成する。

【0011】

【作用】本発明は上記の手段により先ず、触媒となる金属ニッケルの微粒子の径を蒸着膜厚によって制御することができる。グラファイトファイバーの生成に当たっては、触媒となる金属ニッケルの微粒子のサイズは決定的に重要な量である。また、ニッケル微粒子を触媒として使うことにより、ファイバー生成のための反応温度が650℃から800℃と低い温度とすることができると同時に、この温度がニッケル薄膜を微粒子化する温度と一致しているために、装置的にも作業自体も簡単化できる。ニッケル薄膜を用いているので、例えばフォトリソグラフィー等の手段を用いて必要な部分のニッケルだけを残して他の部分のニッケルを除去することにより、基体上で必要な部分にグラファイトファイバーの生成を行わせることができる。もちろん金属ニッケルを微粒子化した後で不要な部分のニッケル微粒子を除去して必要な部分にグラファイトファイバーの生成させることも同様

*の温度、真空または非酸化性の雰囲気中で30から200分間熱処理すると基体上に直径200nm程度のニッケル微粒子が分散した状態を形成する。

【0008】本発明において使用する炭素原料としては有機化合物であれば良く、特に限定されないが、適当な原料としては、例えば本発明者らによって発明された「グラファイト薄膜の形成方法」（平成5年3月24日平成5年特許願64946号）の明細書に記載した一方の芳香環のオルト位に置換基を有する芳香族ケトン化合物であり、具体的に下記の構造式で示される化合物である。

【0009】

【化1】

に容易に行える。

【0012】

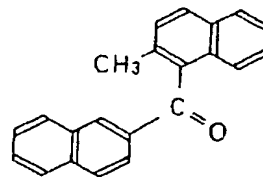
【実施例】以下、図面を参照しながら実施例をもって本願発明を更に具体的に説明する。

実施例1

図2は本発明の実施例1におけるグラファイトファイバー作成のための装置を模式的に表わした図である。図2において、石英製の反応管4内に、反応によって反応管内壁に析出物が付着し変質するのを防ぐためのライナー管41を置く。該ライナー管41は反応を行う毎に清浄なものと交換する。CVD法の原料1を容器2に入れライナー管中に設置し、電気炉6の温度によりその蒸発量を制御した。同じライナー管41中に設置した基板3の温度は電気炉5により制御した。この実施例では原料として、2-メチル1, 2'-ナフチルケトンを使用した。

【0013】

【化2】



【0014】ここで使用した基板は石英ガラスで、その上に厚さ5nmのNi蒸着膜を設けてある。また、反応管内には高純度アルゴンガスを流量制御器7によって供給できるようにした。反応管の排気側にはバルブ8を介して排気装置9を接続して、反応管内の圧力を制御できるようにした。原料1を設置した部分の温度を100℃

に設定した。この温度は原料を適当な蒸気圧で蒸発させることを目的に設定した。また基板設置部の温度を700℃に設定した。この温度で基体表面上のニッケル蒸着膜は粒状化する。高純度Arガスを毎分300ccの割合で流し、1気圧で3時間反応させたところニッケル微粒子を内包した状態でグラファイト結晶が成長した。得られた試料についてマラン散乱スペクトルを測定したところ、図3に示すように結晶性グラファイトに特徴的なスペクトルを示し、グラファイト質の物質が生成したことが分かった。更にこの試料について走査型電子顕微鏡で観察したところ、図4に見るように、多数の繊維状物が生成していることが分かった。この繊維状の物質を透過型電子顕微鏡で調べたところ、一本一本の繊維は、グラファイト面が中空で一部ニッケル粒子を内包した同心円状に巻いた構造になっていることが分かった。このような構造はカーボンナノチューブと呼ばれている物である。以下ではこの呼称を用いることにする。このような反応が起こる原因について調べてみたところ、石英の表面に蒸着されたニッケル蒸着膜が、反応温度まで昇温する間に小さな島状に凝集し、この凝集したニッケル微粒子がナノチューブの生成の触媒となることが分かった。基板を設置する所の温度すなわち反応温度を300℃から1000℃まで変えてみたところ、カーボンナノチューブの生成する温度は、650℃から800℃の間に限られることを見出した。また、反応中の雰囲気圧力を1気圧でなく、減圧条件にしたところ0.01気圧まで下げても1気圧の場合と同様にカーボンナノチューブが生成した。

【0015】実施例2

図5を参照しながら実施例2について具体的に説明する。図5は実施例2において使用した反応装置を示す図である。石英反応管4は、ターボ分子ポンプを含む排気系29により 10^{-6} パスカルの圧力までの真空排気が可能である。この石英反応管の中に原料物質1と基板3が設置してある。この原料と基板は実施例1の時と同じ物を用いた。原料1と基板3を設置した後、排気系29により、先ず反応管内を 10^{-1} Paまで排気した。その後、排気をしながら基板3を700℃まで温度を上げ、さらに原料部の温度を1000℃に昇温した。原料1が蒸発し、基板3の上で反応し、反応生成物が反応管4の低温部に堆積した。堆積した物は白色ないし薄い黄色を呈していた。反応時間は4時間にした。反応終了後、電気

炉の温度を下げ、基板を取り出して調べた結果、実施例1の場合と同じようにカーボンナノチューブが生成していることが分かった。基板を設置している所の温度、すなわち反応温度を300℃から1000℃まで変えてみたところ、カーボンナノチューブの生成する温度は、650℃から800℃の間に限られることを見出した。また原料1と基板3は実施例1の場合と同様に電気炉で必要な温度に加熱されるようになっている。

【0016】実施例3

- 10 実施例2において、基板として、その表面にニッケル蒸着薄膜をパターンニングしたものを用いた。すなわち、石英表面に真空蒸着によりニッケル薄膜を5nm堆積させた。このニッケル薄膜をフォトリソグラフィの手法を用いてストライプ状に加工した。このような基板を用いて実施例2と同じ手法で反応を行ったところ、カーボンナノチューブがストライプ状にニッケル薄膜を残した領域にのみ生成し、それ以外の領域、すなわち石英表面が露出した領域には何も生成しなかった。

【0017】

- 20 【発明の効果】以上のように、本発明はニッケルの微粒子を触媒とするカーボンナノチューブの作成を可能とするものであり、特にニッケル微粒子を反応系の中で形成するため、ニッケル微粒子表面の酸化などの汚染を気にする必要がない。またその微粒子のサイズも最初の蒸着膜厚によってほぼ一義的に揃えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明でグラファイトファイバーの形成方法についての模式図。

【図2】本発明の第1の実施例におけるカーボンナノチューブ作成に用いた装置の図。

【図3】本発明の第1の実施例で得た物質のラマン散乱スペクトルの図。

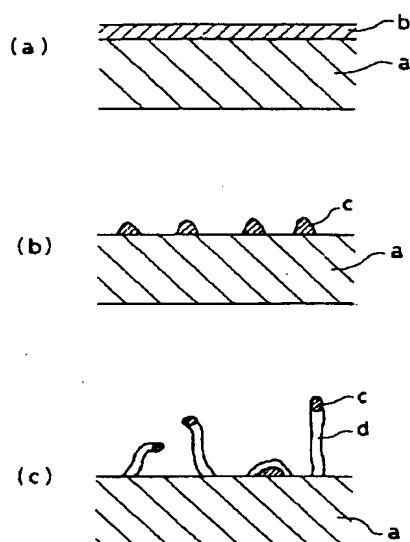
【図4】本発明の第1の実施例で得たカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡写真。

【図5】本発明の第2の実施例におけるカーボンナノチューブ作成に用いた装置の図。

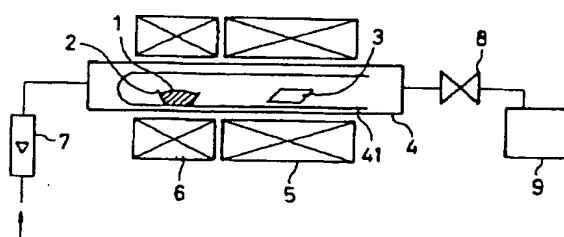
【符号の説明】

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1 原料物質 | 2 原料容器 | 3 基体 |
| 4 石英反応管 | | |
| 5、6 電気炉 | 7 流量調整器 | 8 ニードルバルブ |
| 2、29 排気装置 | 41 石英ライナー | |

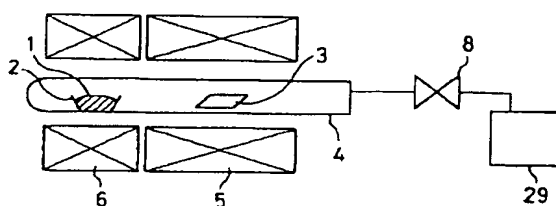
【図1】



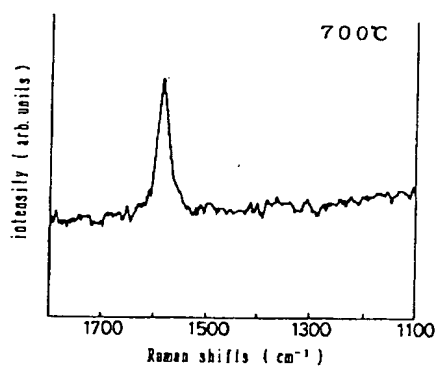
【図2】



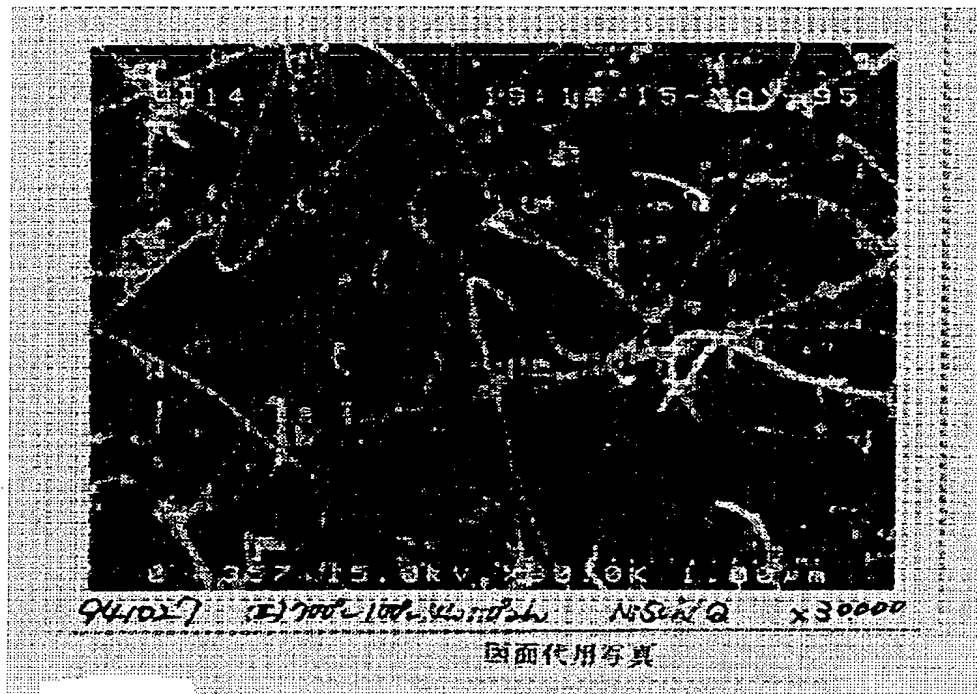
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 大木 芳正
神奈川県相模原市大野台3-30-2

(72)発明者 津田坂 雅子
神奈川県川崎市多摩区生田5-8-4-
202